



(19)

(11) Publication number: 2000080272 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 10249429

(51) Intl. Cl.: C08L 79/08 G03F 7/037

(22) Application date: 03.09.98

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 21.03.00

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: TORAY IND INC

(72) Inventor: TOMIKAWA MASAO
FUJIWARA TAKENORI

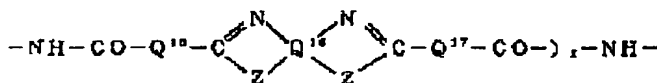
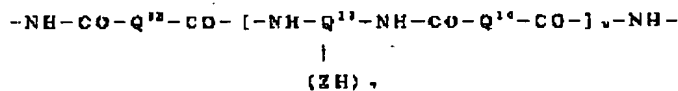
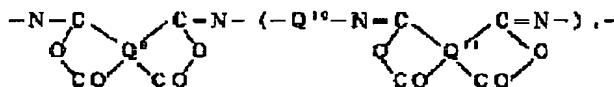
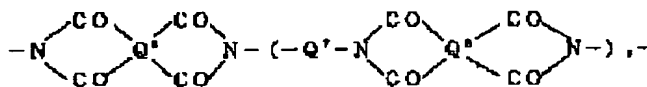
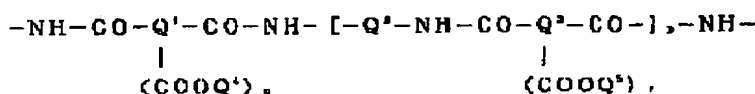
(74) Representative:

(54) POLYMER COMPOSITION
HAVING LOW DIELECTRIC
CONSTANT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of presenting a polymer material having a low dielectric constant and excellent in heat resistance and adhering properties by bringing the composition to contain a polymer constituted of a specific organic group and a specific group.

SOLUTION: This polymer composition having a low dielectric constant is brought to contain a polymer constituted of 5-35 mole % of (A) a 3-4 valent 3-30C organic group and one or more of groups selected from (B) formula I [Q1 and Q3 are each a 3-4 valent organic group having >2C; Q2 is a divalent organic group having >2C; Q4 and Q5 are each H, a monovalent organic group having 1-10C; (p) is 1-100; (q) and (r) are each 1 or 2], formula II [Q6 and Q8 are each a tetravalent organic group having >2C; Q7 is a divalent organic group having >2C; (s) is 0-100], formula III [Q9 and Q11 are each a tetravalent organic group having >2C; Q10 is a divalent organic group having >2C; (t) is 0-100], formula IV [Q12 and Q14 are each a 2-4 valent organic group having >2C; Q13 is a 3-6 valent organic group having >2C; Z is O, S or NH; (u) is 1-100; (v) and (w) are each 1 or 2], formula V [Q15 and Q17 are each a divalent and >2C organic group; Q16 is a tetravalent and >2C organic group; (x) is 0-100], etc.



COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80272

(P2000-80272A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコト (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z 2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/037	5 0 1	G 0 3 F 7/037	5 0 1 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-249429

(22) 出願日 平成10年9月3日 (1998.9.3)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 富川 真佐夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 藤原 健典

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電率重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 誘電率の低い耐熱性樹脂前駆体組成物を提供する。

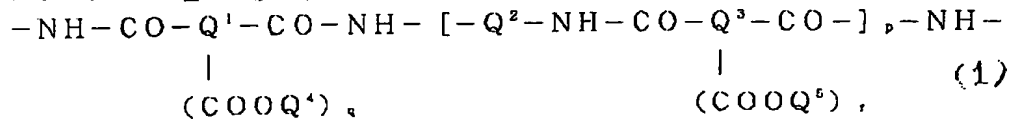
【解決手段】 炭素数3から30の3価から4価の有機基と一般式(1)から(9)で示される基の少なくとも1種より構成されるポリマーを含み、炭素数3から30までの3価から4価の基のポリマー中の含量が、5から35モル%であることを特徴とする低誘電率重合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数3から30の3価から4価の有機基と一般式(1)から(9)で示される基の少なくとも1種より構成されるポリマーを含み、炭素数3から30ま

での3価から4価の基のポリマー中の含量が、5から35モル%であることを特徴とする低誘電率重合体組成物。

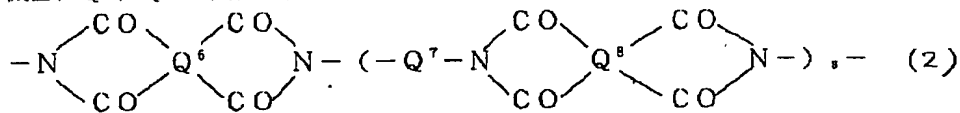
【化1】



(Q¹、Q³は、少なくとも炭素原子を2個以上含む3価から4価の有機基、Q²は少なくとも炭素原子を2個以上含む2価の有機基、Q⁴、Q⁵は水素原子および/または

炭素数1から10までの1価の有機基、pは1から100の整数、q、rは1または2を表す。)

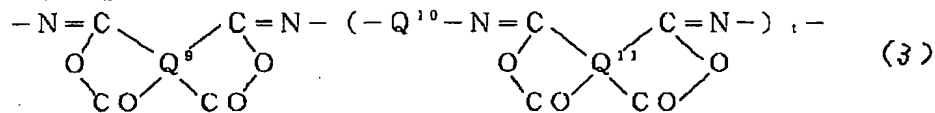
【化2】



(Q⁶、Q⁸は少なくとも炭素原子を2個以上含む4価の有機基、Q⁷は少なくとも炭素原子を2個以上含む2価

の有機基、sは0から100までの整数を表す。)

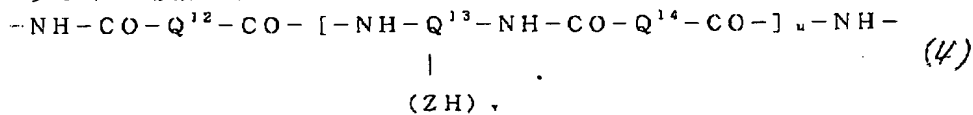
【化3】



(Q⁹、Q¹¹は少なくとも炭素原子を2個以上含む4価の有機基、Q¹⁰は少なくとも炭素原子を2個以上含む2

価の有機基、tは0から100までの整数を表す。)

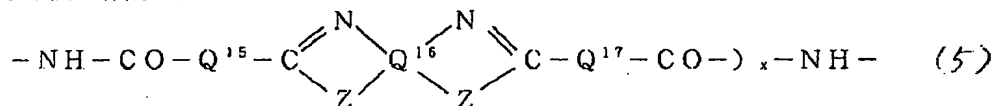
【化4】



(Q¹²、Q¹⁴は、少なくとも炭素原子を2個以上含む2から4価の有機基、Q¹³は少なくとも炭素原子を2個以上含む3価から6価の有機基、Zは酸素原子、硫黄原

子、またはNHより選ばれる。uは1から100の整数、v、wは1または2を表す。)

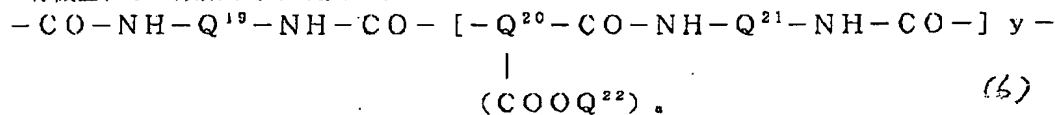
【化5】



(Q¹⁵、Q¹⁷は、少なくとも2個以上の炭素原子を含む2価の有機基、Q¹⁶は、少なくとも2個以上の炭素原子を含む4価の有機基、Zは酸素原子、硫黄原子、NHを

表しており、xは0から100までの整数を表す。)

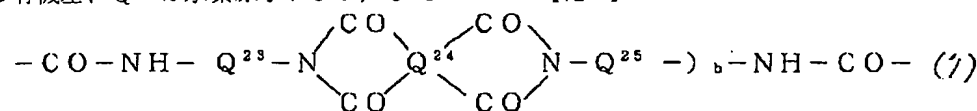
【化6】



(Q¹⁹、Q²¹は少なくとも炭素原子を2個以上含む2価の有機基、Q²⁰は、少なくとも炭素原子を2個以上含む3価から4価の有機基、Q²²は水素原子および/または

炭素数1から10までの1価の有機基、yは1から100の整数、aは1または2を表す。)

【化7】



(Q²³、Q²⁵は少なくとも炭素原子を2個以上含む2価の有機基、Q²⁴は少なくとも炭素原子を2個以上含む4

価の有機基、bは0から100までの整数を表す。)

【化8】



はNHより選ばれる。cは1から100の整数、d、eは1または2を表す。)

$$-CO-NH-Q^{30}-C \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown Z \diagup \end{array} - (-Q^{31}-C \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown Z \diagup \end{array} - Q^{32}-C \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown Z \diagup \end{array} -)_{\text{r}} - Q^{33}-C \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown Z \diagup \end{array} -NH-CO- \quad (9)$$

繰り返し、逐次的に反応を行うことで得られることを特徴とする請求項1記載の低誘電率重合体組成物。

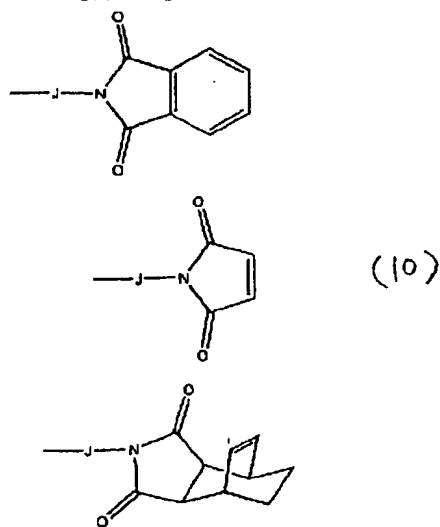
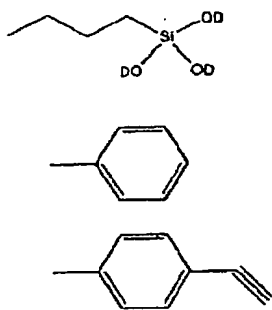
【請求項3】請求項1記載のポリマーが有機溶媒に溶解した状態であることを特徴とする低誘電率重合体組成物。

【請求項４】請求項１記載のポリマーが溶融成形できることを特徴とする低誘電率重合体組成物。

【請求項 5】真空に対する比誘電率が 2.7 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の低誘電率重合体組成物。

【請求項6】 2n+1回の反応を繰り返した後、一般式(10)で表される炭素数3から20までの1価の基を反応させたことを特徴とする請求項1または2記載の低誘電率重合体組成物。

【化 1 0】



アルキル樹脂、ポリオレフィン樹脂などがよく知られている。しかしながら、このようなものはパターン加工が難しい、接着性が悪い、ガラス転移温度が低いなどの問題があり、実用に供されるに至らなかった。そこで、従来、誘電率の低い材料としては、フッ素原子を導入したスピノングラス膜、プラズマCVD法で製膜されたフッ素原子を導入した酸化ケイ素膜、あるいはポリイミドのような耐熱性のある有機高分子材料が半導体分野では

【0 0 0 1】

【0002】

【従来の技術】誘電率の低い耐熱材料としてはフルオロ 50

使用されていた。しかしながら、このような膜の誘電率はほとんどのものが3以上であり、今後の半導体の高速化に際して、層間絶縁膜による電気容量が問題になることが予想されている。

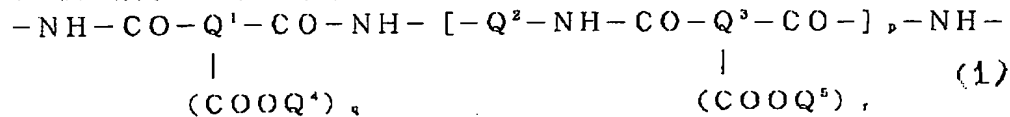
【0003】本発明は、このような点を鑑み、誘電率が低く維持され、さらに接着性に優れた耐熱性高分子材料を開発すべく、鋭意検討した結果、特定の構造を有したポリマー骨格とすることにより低誘電率化でき、しかも耐熱性、接着性の良好な材料を見いだした。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題を解決せしめ、誘電率が低い耐熱性高分子材料を提供することを目的とするものである。

【0005】

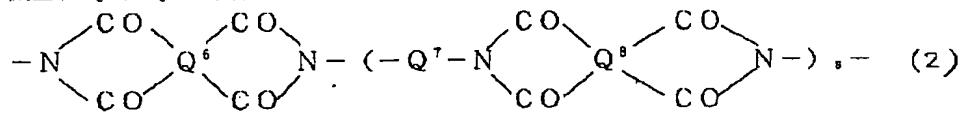
【課題を解決するための手段】本発明は、炭素数3から30の3価から4価の有機基と一般式(1)から(9)



(Q¹、Q³は、少なくとも炭素原子を2個以上含む3価から4価の有機基、Q²は少なくとも炭素原子を2個以上含む2価の有機基、Q⁴、Q⁵は水素原子および/または

炭素数1から10までの1価の有機基、pは1から100の整数、q、rは1または2を表す。)

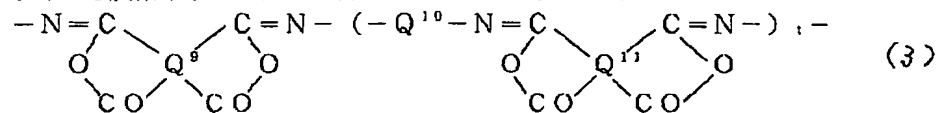
【化12】



(Q⁶、Q⁸は少なくとも炭素原子を2個以上含む4価の有機基、Q⁷は少なくとも炭素原子を2個以上含む2価

の有機基、sは0から100までの整数を表す。)

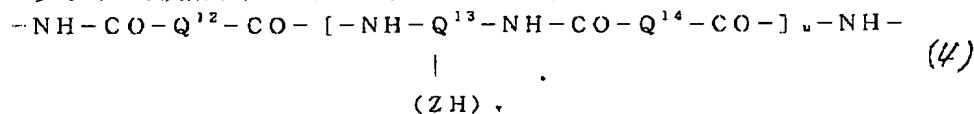
【化13】



(Q⁹、Q¹¹は少なくとも炭素原子を2個以上含む4価の有機基、Q¹⁰は少なくとも炭素原子を2個以上含む2

価の有機基、tは0から100までの整数を表す。)

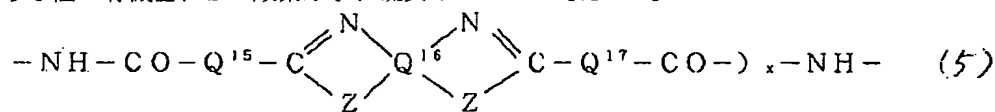
【化14】



(Q¹²、Q¹⁴は、少なくとも炭素原子を2個以上含む2から4価の有機基、Q¹³は少なくとも炭素原子を2個以上含む3価から6価の有機基、Zは酸素原子、硫黄原子、

またはNHより選ばれる。uは1から100の整数、v、wは1または2を表す。)

【化15】



(Q¹⁵、Q¹⁷は、少なくとも2個以上の炭素原子を含む2価の有機基、Q¹⁶は、少なくとも2個以上の炭素原子を含む4価の有機基、Zは酸素原子、硫黄原子、NHを

表しており、xは0から100までの整数を表す。)

【化16】

で示される基の少なくとも1種より構成されるポリマーを含み、炭素数3から30までの3価から4価の基のポリマー中の含量が、5から35モル%であることを特徴とする低誘電率重合体組成物であり、該ポリマーを

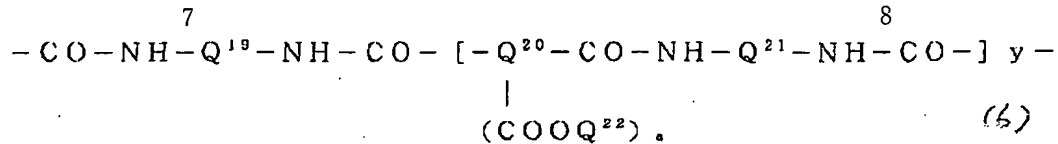
(1) 3から4価の架橋成分と一般式(1)から(9)で示される基の少なくとも1種とを反応させN1を得る
(2) N1と3から4価の架橋成分とを反応させ、N2を得る

(3) N2と一般式(1)から(9)で示される基の少なくとも1種と反応させ、N3を得る

(4) N3と3から4価の基を反応させ、N4を得る
以上のことを計2n+1回(nは0から100の整数)繰り返し、逐次的に反応を行うことで得られることを特徴とする低誘電率重合体組成物である。

【0006】

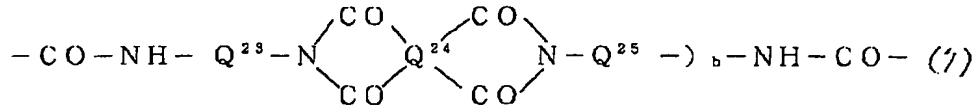
【化11】



(Q^{19} 、 Q^{21} は少なくとも炭素原子を2個以上含む2価の有機基、 Q^{20} は、少なくとも炭素原子を2個以上含む3価から4価の有機基、 Q^{22} は水素原子および/または

炭素数1から10までの1価の有機基、 y は1から100の整数、 a は1または2を表す。)

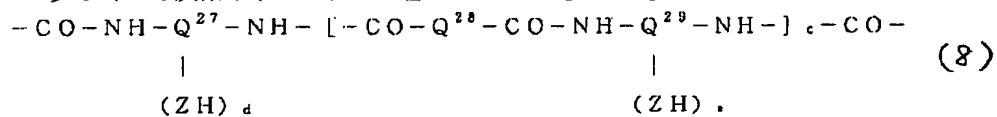
【化17】



(Q^{23} 、 Q^{25} は少なくとも炭素原子を2個以上含む2価の有機基、 Q^{24} は少なくとも炭素原子を2個以上含む4

価の有機基、 b は0から100までの整数を表す。)

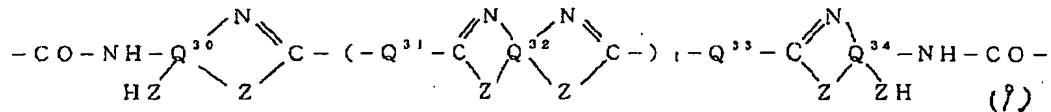
【化18】



(Q^{27} 、 Q^{29} は少なくとも炭素原子を2個以上含む3価から6価の有機基、 Q^{28} は、少なくとも炭素原子を2個以上含む2価の有機基、 Z は酸素原子、硫黄原子、また

はNHより選ばれる。 c は1から100の整数、 d 、 e は1または2を表す。)

【化19】



(Q^{30} 、 Q^{32} 、 Q^{34} は、少なくとも2個以上の炭素原子を含む4価の有機基、 Q^{31} 、 Q^{33} は、少なくとも2個以上の炭素原子を含む2価の有機基、 Z は酸素原子、硫黄原子、NHを表しており、 f は0から100までの整数を表す。)

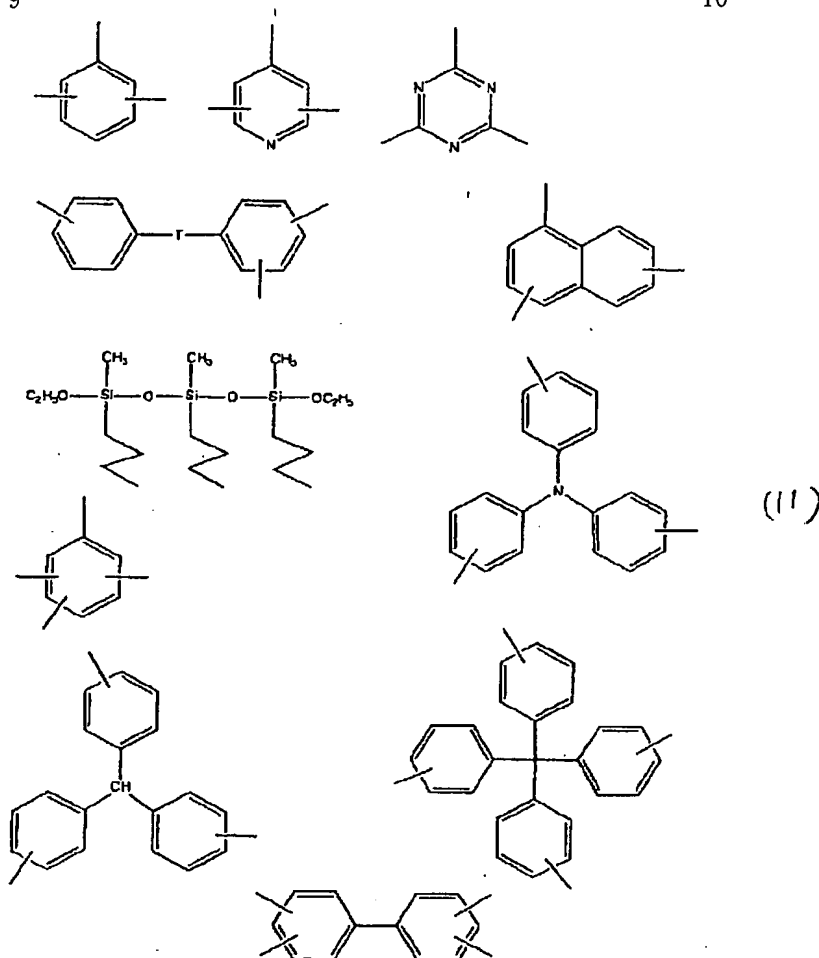
【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、3価から4価の基とは、枝分かれをポリマー構造中に作るために用い

る。このような化合物としては下記一般式(11)に示したようなものが好ましい。しかしながら、これ以外の3価から4価の基を使用することもできる。また、基が3価以下となると枝分かれが得られないので好ましくない。また、基が5価以上となるとゲル化するおそれがあるので好ましくない。

【0008】

【化20】



3 価から 4 価の基は、ポリマー成分中の 5 モル%から 35 モル%配合されていることが好ましい。さらに好ましくは 10 モル%から 25 モル%である。5 モル%より少ないと、得られるポリマーが線状ポリマーの性質に近づき、35 モル%より多いと反応中にゲル化するおそれがある。

【０００９】本発明において、上記した架橋基と反応させる基としては、一般式（１）から（９）に挙げたものを好ましく使用することができる。

【0010】一般式(1)において Q^1 、 Q^3 は炭素数2以上の3価または4価の有機基を表している。このようなものとしては、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸残基などの4価の芳香族含有基やトリメシン酸のような3価の芳香族含有基が好ましい例として挙げることができる。さらに好ましくは、結合軸のずれが30度以内である、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸残基などの4価の基、トリメリット酸残基などの3価の基を挙げることができる。

【0011】 Q^2 は2価の炭素数2以上の2価の有機基

を表している。好ましいもの例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン残基などの芳香族ジアミン残基が好ましい。さらに好ましいものとしては、結合軸のずれが30度以内の剛直な構造を有しているパラフェニレンジアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノターフェニル、3, 3'-ジメトキシベンチジン残基などを挙げることができる。また、Q¹、Q³成分の1から30モル%を脂肪族ジアミン残基であるエチレンジアミン、シクロヘキシルジアミン残基、あるいはシロキサン含有ジアミン残基である1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン残基などを配合することもできる。

【0012】 Q^4 、 Q^5 は水素原子、炭素数1から10までの1価の有機基を表している。 Q^4 と Q^5 は同じでも異なってもよい。

【0013】一般式(2)において Q^6 、 Q^8 は炭素数2以上の4価の有機基を表している。このようなものとしてベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸、ジフェニル

エーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸残基などの4価の芳香族含有基が好ましい例として挙げることができる。さらに好ましくは、結合軸のずれが30度以内であるピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸残基などの4価の基を挙げることができる。

【0014】 Q^7 は、一般式(1)中の Q^2 と同様のものを使用することができる。一般式(3)はイソイミド構造を有したものを表している。 Q^9 、 Q^{11} は、炭素数2以上の4価の有機基を表している。テトラカルボン酸残基である一般式(2)にある Q^6 と同一のものを使用することができる。 Q^{10} は、炭素数2以上の2価の有機基を表している。このようなものとして一般式(2)の Q^7 と同一のものを使用することができる。

【0015】一般式(4)において、 Q^{12} 、 Q^{14} は、炭素数2以上の2から4価の有機基を表している。 Z は酸素原子、硫黄原子、NHより選ばれる。このようなものとしては、ヒドロキシジアミノベンゼン、ジヒドロキシジアミノベンゼン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、チオヒドロキシジアミノベンゼン、ジチオヒドロキシジアミノベンゼン、ビス(3-アミノ-4-チオヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジチオヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジチオヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、テトラアミノベンゼン、テトラアミノビフェニル残基などを挙げることができる。さらに、結合軸のずれが30度以内となる2, 5-ジアミノヒドロキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 5-ジアミノチオヒドロキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジチオヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジチオヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジチオヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル残基などを挙げることができる。

【0016】 Q^{12} 、 Q^{14} 成分として2価の基である一般式(1)中の Q^2 と同様のものを Q^{11} 、 Q^{13} 成分の1から30モル%変性することもできる。

【0017】 Q^{13} は、炭素数2以上の3から6価の有機基を表している。このようなものとしては、フタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸残基などの芳香族ジカルボン酸残基、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸残基などの脂肪族ジカルボン酸残基などを挙げることができる。耐熱性より見ると芳香族ジカルボン酸

残基を使用するのが好ましい。また、結合軸のずれが30度以内となるテレフタル酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などを使用するのがさらに好ましい。

【0018】一般式(5)において、 Q^{15} 、 Q^{17} は炭素数2以上の4価の有機基を表している。このようなものとして、ヒドロキシジアミノベンゼン、ジヒドロキシジアミノベンゼン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、チオヒドロキシジアミノベンゼン、ジチオヒドロキシジアミノベンゼン、ビス(3-アミノ-4-チオヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジチオヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジチオヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、テトラアミノベンゼン、テトラアミノビフェニル残基などを挙げることができる。さらに、結合軸のずれが30度以内となる2, 5-ジアミノヒドロキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 5-ジアミノチオヒドロキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジチオヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジチオヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジチオヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル残基などが脱水閉環反応したものを挙げることができる。

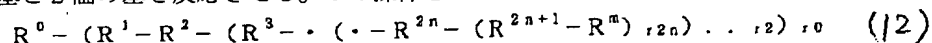
【0019】 Q^{16} は一般式(4)中の Q^{13} のうち4価のものと同様のものを使用することができる。一般式(6)において、 Q^{19} 、 Q^{21} は一般式(1)の Q^2 と同じものを使用することができる。 Q^{20} は一般式(1)の Q^1 と同じものを使用することができる。 Q^{22} は一般式(1)の Q^4 と同じものを使用することができる。 y は1から100までの整数を表し、 a は1または2を表している。

【0020】一般式(7)において、 Q^{23} 、 Q^{25} は、一般式(2)の Q^7 と同じものを使用することができる。 Q^{24} は一般式(2)の Q^6 と同じものを使用することができる。一般式(8)において、 Q^{27} 、 Q^{29} は、一般式(4)の Q^{13} と同じものを使用することができる。 Q^{28} は一般式(4)の Q^{12} と同じものを使用することができる。 Z は酸素原子、硫黄原子、NHより選ばれる。 c は1から100までの整数を表し、 d 、 e は1または2を表している。一般式(9)において、 $Q30$ 、 $Q32$ 、 $Q34$ は、一般式(5)の $Q16$ と同じものを使用することができる。 $Q31$ 、 $Q33$ は一般式(5)の $Q15$ と同じものを使用することができる。 Z は酸素原子、硫黄

原子、NHより選ばれる。fは1から100までの整数を表している。

【0021】本発明において、1価の基としては、一般式(10)に挙げたようなものを使用することができる。また、その他の炭素原子3から30までの1価の有機基、またはケイ素原子を含んだ炭素数3から30までの1価の有機基を表している。特にケイ素原子を含有している化合物は接着性改良効果もあるので好ましい。また、これらの基を併用することもできるし、これ以外の基を使用することもできる。

【0022】また、本発明の低誘電率重合体組成物は、最初に枝分かれ基と2価の基を反応させる。この操作を



(nは1から100までの整数。 R^0 、 R^2 、 \dots 、 R^{2n} は3価から6価の有機基、ケイ素原子含有基、 R^1 、 R^3 、 \dots 、 R^{2n+1} は2価の基、nは1から100までの整数、 r_0 は3から6までの整数、 r_2 、 \dots 、 r_{2n} は2から5までの整数を表す。)

本発明のポリマーは、枝分かれした構造をとることで、ポリマー鎖がお互い近づかなくなるために、バルクポリマーの中でポリマー鎖の占める体積分率が低下する。このような体積分率の小さいポリマーは体積分率の大きなポリマーより誘電率が低下する傾向にある。これは、絶縁体の中で誘電率の最も小さいものは真空であり、次いで空気であるためである。この体積分率は枝分かれポリマーと同じ構造を有した線状ポリマーの比重の比率より見積もることができる。すなわち、単位体積あたりのポリマー重量である比重をそのポリマーの構造単位分子量で除し、単位体積あたりの分子の数の比で見積もれる。すなわち、比重が10%低下したポリマーは、空隙率が10%増加したものと考えられる。

【0024】以上の点より、本発明の低誘電率重合体組成物は、架橋成分である一般式(12)の R^0 、 R^2 、 R^4 である架橋成分を使用せずに、残りは同じ成分を使用した線状ポリマーと本発明の架橋ポリマーの比重を測定することで、上記のような体積分率が大きくなると誘電率が低下する効果を知ることができ、比重が線状ポリマーに対して5%以上低下することで、誘電率も5%以上低下する。誘電率の点より見ると、比重が5%以上であり90%より小さい値の範囲で低下することが好ましく、得られる膜の強度などの点から見ると、比重が90%以上低下したものは好ましくない。

【0025】本発明のポリマーの製造方法は、まず架橋成分 R^0 と枝成分 R^1 を反応させ、オリゴマーN1を得る。続いて架橋成分 R^2 を反応させ、N2を得る。N3と枝成分 R^3 を反応させN4を得る。このような反応を $2n+1$ 回繰り返すことで得られる。また、反応の最後に1価の有機基を末端封止基として使用することもできる。このようなものとしては、アニリン、プロピルアミ

繰り返しすることで、一般式(12)に示したような放射状の枝分かれポリマーに近いものが得られると推定される。このような適度な枝分かれで広がりをもったポリマーは、2価のモノマーのみで重合した直鎖状のポリマーに較べるとポリマー鎖同士がお互いに近づきあうことがなくなり、単位体積当たりのポリマーの体積分率を小さくすることができる。このような反応をさせずに、最初に3価から4価の基とその他の原料を反応させた場合、ゲル化する恐れがあるので好ましくない。

10 【0023】

【化21】

20

ンなどの1価のアミン化合物、無水フタル酸、無水コハク酸などの1価の酸無水物などを挙げるができる。さらに、熱による反応性のあるものを有した、エチルアニリン、ビニルアニリンなどの反応性の多重結合を有した1価のアミン化合物、無水マレイン酸、無水ナジック酸などの反応性の多重結合を有した1価の酸無水物化合物などを挙げるができる。また、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシランなどのケイ素原子含有アミン化合物、トリメトキシシリル無水フタル酸などのケイ素原子含有酸無水物化合物などを用いると基板との接着改良効果もあり、さらに好ましい。これらの化合物は1種類のみで使用することもできるが、複数種を混合して使用しても良い。このように逐次的に架橋成分と枝成分を交互に反応させることで中心から放射状に広がったポリマーを得ることができる。

30

【0026】本発明のポリマーの分子量、分子量分布は、GPC法により求めることができる。例えば、ウォーターズ社製510型ポンプと990J型フォトダイオードアレイ検出器によるシステムに、東ソー(株)社製のカラム(TSK-Gel2000)を2本つないだものを用いることができる。分子量の校正は、標準ポリスチレンを分子量1000から100000までのものを用いた。本発明のポリマーの分子量は5000から100万の範囲にあることが好ましい。分子量分布は重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比で表すことができ、 $1.02 < Mw/Mn < 2.0$ の範囲にあることが好ましく、さらには $1.05 < Mw/Mn < 1.5$ である。

40

【0027】本発明の低誘電率組成物の誘電率は、真空の誘電率に対する比率で表される。一般のポリイミド樹脂のような耐熱性樹脂組成物の誘電率はおよそ3である。本発明の低誘電率組成物の誘電率は2.7以下が好ましく、さらに好ましくは2.5以下である。

50

【0028】本発明の比重の測定は、得られる低誘電率重合体組成物を、前もって重量を正確に測定した薄板ガ

ラスにスピン塗布し、ガラスに均一の膜厚（膜厚ムラが 10%以下）で塗布し、必要な熱処理条件で硬化させる。このガラス板の重量と低誘電率重合体組成物の膜厚を測定することで比重を測定することができる。

【0029】また、本発明の誘電率の測定は、アルミ箔上に、低誘電率重合体組成物を均一の膜厚でスピン塗布し、必要な熱処理条件で硬化させ、ポリマー面にアルミ、金、ニッケルなどの金属を電極状に蒸着させることで測定することができる。

【0030】本発明の低誘電率組成物の誘電率の温度による依存性は、0.1%/℃以下であることが好ましい。誘電率の温度変化がこれより大きいと、実際の素子や基板の絶縁材料として本発明の低誘電率組成物を使用した場合、温度により誘電率が変化することで、素子や基板の温度変化による信号の伝達状態が変化するために好ましくない。

【0031】本発明の低誘電率重合体組成物は、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクロン、ジメチルアクリルアミドなどの非プロトン性極性溶媒、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、メタクレゾール、p-クロロフェノールなどのフェノール類、あるいはこれらの混合したものなどの有機溶媒に溶解するものである。一般に3価から4価の架橋モノマー類が5モル%以上含まれると、網目構造が形成され、有機溶媒に溶解しないものがほとんどであるが、本発明の低誘電率組成物では、反応を逐次的に行い、得られるポリマーの構造を制御することで有機溶媒に溶解するようになっている。

【0032】本発明の低誘電率重合体組成物は、溶融成形できるようなものもある。一般に3価から4価の架橋モノマー類が5モル%以上含まれると、網目構造が形成され、得られるポリマーのガラス転移温度が400℃以上の高温になる。溶融成形を行うため、ポリマーのガラス転移温度以上に加熱すると、熱分解反応、熱架橋反応などが起こり、さらに溶融しにくいものになる。しかしながら、本発明の低誘電率組成物では、反応を逐次的に行い、得られるポリマーの構造を制御することで、得られるポリマーのガラス転移温度を300℃付近となり、溶融成形できるものも得ることができる。

【0033】また、必要に応じて本発明の低誘電率重合体組成物と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤を混合しても良い。また、2酸化ケイ素、2酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【0034】下地との接着性を向上する目的で、シラン

カップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤を低誘電率重合体組成物のワニスに加えたり、基板を前処理することもできる。

【0035】次に、本発明の低誘電率重合体組成物を用いてパターンを形成する方法について説明する。

【0036】本発明の低誘電率重合体組成物を基板上に塗布する。基板としてはシリコンウエハー、セラミックス類、ガリウムヒ素などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常乾燥後の膜厚が、0.1から150 μ mになるように塗布される。

【0037】本発明の低誘電率重合体組成物のパターンを形成するには、100℃から500℃の範囲で熱処理された樹脂膜にフォトレジストを塗布する。このフォトレジストを露光し、現像することで、フォトレジストのパターンが得られる。このパターンをマスクに、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、レーザーアブレーションなどの手法で、希望する低誘電率重合体組成物膜のパターンを得ることができる。また、ヒドラジンなどの薬品で科学的にエッチングすることもできる。続いて、熱処理を行う場合と行わない場合の両方が考えられるが、どちらでも使用することができる。この熱処理は、200℃から500℃の温度を加えて耐熱性のある皮膜に変換する。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、140℃、200℃、400℃で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より400℃まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

【0038】本発明による低誘電率重合体組成物により形成した耐熱性皮膜は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、半導体の層間絶縁膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜などの用途に用いられる。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

特性の測定方法

誘電率の測定

厚み25 μ mのアルミ箔上に本発明の低誘電率重合体組成物のワニスをミカサ製1H-D2Sスピンコーターを用いてスピンコートする。このアルミ箔を大日本スクリーン社製のSKW-636のホットプレートを用いて、100℃で5分プリバークする。プリバーク後の膜厚が5 μ mになるようにスピンコートでの回転数を調整する。

【0040】このようにして得た低誘電率重合体組成物をスピンコートしたアルミ箔をヤマト科学製DH-42イナートオープンで窒素気流下熱処理する。この熱処理

条件は、200℃で30分処理した後、350℃まで1時間で昇温し、350℃で1時間処理し、オープン内の温度が200℃以下になったところでオープンより取り出した。

【0041】この低誘電率重合体組成物のフィルム面にアルミニウムを約100nm蒸着し、電極をフィルム上に形成した。蒸着はアルバック社製EBH-6型を使用した。

【0042】この試料を用いて、ヒューレットパッカード社製LCRメーター4288Aとフィルム用測定電極14865Aを使用して、周波数1kHzで誘電率を測定した。

【0043】比重の測定

松浪ガラス社製スライドガラス(40mm×50mm、厚み0.12~0.17mm(N0.1))をイソプロピルアルコールで表面を洗浄した。ヤマト科学社製通風オープンDT-42で100℃で4時間乾燥させ、シリカゲルを入れたガラス製のデシケーターで冷却した。室温まで冷却された後、AD社製精密天秤ER-182Aでこのガラス板の重量を測定した。この重量を測定したガラス板上に、低誘電率重合体組成物のワニスミカサ社製スピナー1H-DSを用いてスピン塗布し、熱処理後の膜厚が約5μmになるようにした。

【0044】このスピンコートしたガラス板を大日本スクリーン社製コーターデベロッパSKW-636のホットプレート部分を用いて80℃で5分、120℃で5分プリベークした。さらに、ヤマト科学社製イナートオープンDT-42を用いて、140℃で30分、その後350℃に昇温して1時間窒素中で熱処理した(酸素濃度20ppm以下)。その後、オープンの温度が200℃以下になったところで、オープン内より取り出した。

【0045】オープンより取り出したサンプルは、デシケーター内に入れ放冷して、室温になった後にAD社製精密天秤ER-182Aを用いて重量を測定した。この重量とガラス板のみの重量より、塗布された膜の重量を求めた。次いで膜厚を、塗布した面の一部に片歯カミソリで傷を入れ、この傷のあるところと無いところを東京精密社製"サーフコム"1500を用いて測定して段差を膜厚とした。

【0046】比重は、この膜の重量(g単位)を体積である面積(4.0cm×5.0cm)と膜厚(cm単位)を乗じたもので除することで得られた。

【0047】接着性の測定(PCT接着試験)

4インチのシリコンウエハー上に本発明の低誘電率重合体組成物のワニスを大日本スクリーン社製SCW-636のスピナーを用いてスピンコートする。このシリコンウエハーを大日本スクリーン社製のSCW-636のホットプレートを用いて、100℃で5分プリベークする。プリベーク後の膜厚が5μmになるようにスピコートでの回転数を調整する。

【0048】このようにして得た低誘電率重合体組成物をスピンコートしたシリコンウエハーを光洋リンドバグ社製イナートオープンINH-15で窒素気流下(酸素濃度20ppm以下)で熱処理する。この熱処理条件は、140℃で30分処理した後、350℃まで1時間で昇温し、350℃で1時間処理し、オープン内の温度が200℃以下になったところでオープンより取り出した。

【0049】この低誘電率重合体組成物を塗布したシリコンウエハーの膜に幅2mmで碁盤目状に傷を5本ずつ横方向と縦方向に片歯カミソリで入れた。この膜の接着性をニチバン社製"セロテープ"を用いて引き剥がし試験をした。この時点(初期)で剥離が見られたものは接着性が非常に悪いことになる。この時点で剥がれなかったものは、121℃で2.1気圧の飽和水蒸気下500時間処理した。500時間後、同様の引き剥がし試験を行い、剥離するかどうかを調べた。この時に剥離が見られなければ、接着性は良好である。

【0050】膜厚の測定

シリコンウエハー、ガラス板に塗布して、熱処理した試料を片歯カミソリで傷をつけ、東京精密製表面粗さ計サーフコム1500Aを用いて、傷のある部分と無い部分の段差を測定し膜厚とした。

【0051】耐熱性の測定

ブリキ製の皿に測定対象のワニスを1g入れた。これをヤマト科学社製イナートオープンDT-42で窒素気流下(酸素濃度20ppm以下)で熱処理する。この熱処理条件は、80℃で30分処理した後、200℃で30分、その後350℃まで1時間で昇温し、350℃で1時間処理し、オープン内の温度が200℃以下になったところでオープンより取り出した。

【0052】このようにして得た低誘電率重合体組成物の粉体を集め、島津製作所製熱天秤装置TG-50を用いて、昇温速度10℃/分で室温より600℃まで測定し、300℃になった時点から5%重量が減少した温度を熱分解温度とした。この熱分解温度が450℃より低いものは、半導体製造工程で450℃程度の熱が加わる工程でガスを発生する恐れがあり、耐熱性で問題がある。

【0053】合成例1 架橋モノマー(1)の合成

窒素導入管、攪拌羽、温度計を取り付けた、500mlの4つ口フラスコに1,3,5-トリヒドロキシベンゼン12.6g(0.1mol)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)150gに溶解させ、ここに炭酸カリウム24.2g(0.175mol)を加え70℃で分散させた。ここに、パラニトロクロロベンゼン47.3g(0.3mol)を加え、150℃で6時間反応を行った。反応終了後、溶液の温度が十分に低下してからろ過により無機塩を除き、ろ液を水3lに入れ沈殿を生成させた。この沈殿をろ過により集め、70℃で12時間

真空乾燥した(収量:35g、収率71.5%)。

【0054】この真空乾燥したもの30gをエタノール1000gに分散させ、ここに5%パラジウムカーボン1.5gを入れ、水素をためた風船を取り付け、50℃で8時間、水素の吸収が停止するまで還元反応を行った。

【0055】反応終了後、ろ過してろ液を集め、エバポレートして目的の架橋モノマー(1)を得た(収量:22g、収率90%)。

【0056】合成例2 架橋モノマー(2)の合成
窒素導入管、攪拌羽、温度計、蒸留管を取り付けた、300mlの4つ口フラスコに3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(APDS)57.4g(0.3モル)をガンマブチロラクトン30g、3-メチル-3-メトキシブタノール27.4gに溶解させ、ここに水3.6g(0.2mol)を加え30℃で攪拌し、溶液の温度を徐々に高くし、110℃で2時間攪拌した。蒸留管より水、エタノールを流出させる。この溶液を冷却して、平均で3分子のAPDSが結合した3価の架橋モノマー(2)の50%溶液を得た。反応にはこの溶液をそのまま用いた。

【0057】合成例3 架橋モノマー(3)(トリ(4-アミノフェニル)アミン)の合成

トリフェニルアミン24.5g(0.1モル)を硫酸70g中に溶解させた。ここに、61%硝酸を35gを徐々に加えた。硝酸を加えた後、2時間攪拌して、氷の入った、5%炭酸水素ナトリウム水溶液3lに投入して得られた固体をろ過で集めた。集めた固体を水で十分洗浄した後、50℃の真空乾燥機で20時間乾燥させた(収量26g)。

【0058】上記で乾燥した固体20gを500mlのオートクレープに入れ、メチルセロソルブ300mlを5%-パラジウム-炭素1.5gとともに加えた。容器内を水素ガスにて置換して、その後水素圧を8kgf/cm²にして70℃で2時間攪拌しながら還元処理をした。反応後、内部の温度が30℃以下になったところで、容器の圧力を除き、内部の溶液からろ過でパラジウム-炭素を除いた。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮して、トリ(4-アミノフェニル)アミンを得た(収量:14g)。

【0059】実施例1

窒素気流下、1000mlの4つ口フラスコに、枝分かれ成分である3,4,4'-トリアミノジフェニルエーテル(TPE)0.215g(1mmol)をN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)10gに溶解させた。ここに無水ピロメリット酸(PMDA)0.654g(3mmol)をNMP15gと共に加えて、30℃で5分攪拌した。続いて、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(DMB)0.636g(3mmol)を加えて、30℃で1時間攪拌した。

【0060】その後、TPE0.646g(3mmol)をDMAc5gとともに加え、PMDA0.654g(3mmol)を加えた。加えた後、30℃で1時間攪拌した。ついでDMB1.272g(6mmol)をDMAc8gとともに加えて溶解した後、PMDA1.309g(6mmol)を加え、30℃で1時間攪拌した。

【0061】その後、TPE1.292g(6mmol)をDMAc15gとともに加え、PMDA1.309g(6mmol)を加えた。加えた後、30℃で1時間攪拌した。ついでDMB2.544g(12mmol)をDMAc30gとともに加えて溶解した後、PMDA2.617g(12mmol)を加え、30℃で1時間攪拌した。

【0062】その後、TPE2.584g(12mmol)をDMAc20gとともに加え、PMDA2.617g(12mmol)を加えた。加えた後、30℃で1時間攪拌した。ついでDMB5.167g(24mmol)をDMAc30gとともに加えて溶解した後、PMDA5.235g(24mmol)を加え、30℃で1時間攪拌した。

【0063】最後にアニリン1.302g(14mmol)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン2.213g(10mmol)を加え、PMDA5.235g(24mmol)をDMAc20gとともに加え、30℃で2時間攪拌した(架橋モノマーの配合量:11.5モル%)。

【0064】得られた上記反応溶液を孔径1μmのポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルター(住友電工製、FP-100)でろ過した溶液を用いて評価を行った。

【0065】誘電率は2.21であり、比重は1.53であった。接着性も問題なく500時間後も剥離しなかった。耐熱性は530℃であった。

【0066】実施例2

窒素気流下、1000mlの4つ口フラスコに、枝分かれ成分であるメラミン0.126g(1mmol)をメタクレゾール40g、イソキノリン0.2gと共に入れ、ここに3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物(BPDA)0.883g(3mmol)を加え70℃で30分、その後150℃で1時間反応させた。次いで液の温度を70℃に冷却して、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニル(TFMB)0.961g(3mmol)を加え、70℃で10分、その後150℃で30分反応させ、再度、溶液の温度を70℃に冷却し、BPDA0.883g(3mmol)を加え、70℃で10分、150℃で30分反応させた。これにより、請求項2に記載されたN1に相当する化合物を得た。

【0067】さらに、メラミン0.378g(3mmol)

1)を加え、100℃で10分、150℃で30分反応させることで、請求項2に記載されたN2に相当する化合物を得た。次いで、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(6FDA)2.666g(6mmol)をメタクレゾール40g、イソキノリン0.2gとともに加え70℃で30分、その後150℃で1時間反応させた。次いで液の温度を70℃に冷却して、TFMB1.921g(6mmol)を加え、70℃で10分、その後150℃で30分反応させ、溶液の温度を70℃に冷却し、6FDA2.666g(6mmol)を加え、70℃で10分、150℃で30分反応させた。これにより、請求項2に記載されたN3に相当する化合物を得た。

【0068】さらに、メラミン0.756g(6mmol)を加え、100℃で10分、150℃で30分反応させ、請求項2に記載されたN4に相当する化合物を得た。次いで、6FDA5.333g(12mmol)をメタクレゾール60g、イソキノリン0.1gとともに加え70℃で30分、その後150℃で30分反応させた。次いで液の温度を70℃に冷却して、TFMB3.842g(12mmol)を加え、70℃で10分、その後150℃で30分反応させ、溶液の温度を70℃に冷却し、6FDA5.333g(12mmol)を加え、70℃で10分、150℃で30分反応させた。これにより、請求項2に記載されたN5に相当する化合物を得た。

【0069】さらに、メラミン1.512g(12mmol)を加え、100℃で10分、150℃で30分反応させ、請求項2に記載されたN6に相当する化合物を得た。次いで、6FDA10.67g(24mmol)をメタクレゾール80g、イソキノリン0.1gとともに加え70℃で30分、その後150℃で30分反応させた。次いで液の温度を70℃に冷却して、TFMB7.685g(24mmol)を加え、70℃で10分、その後150℃で30分反応させ、溶液の温度を70℃に冷却し、6FDA10.67g(24mmol)を加え、70℃で10分、150℃で30分反応させた。これにより、請求項2に記載されたN7に相当する化合物を得た。

【0070】さらに、メラミン3.024g(24mmol)を加え、100℃で10分、150℃で30分反応させ、請求項2に記載されたN8に相当する化合物を得た。次いで、BPDA14.12g(48mmol)をメタクレゾール100g、イソキノリン0.2gとともに加え70℃で30分、その後150℃で1時間反応させた。次いで液の温度を70℃に冷却して、TFMB15.37g(48mmol)を加え、70℃で10分、その後150℃で30分反応させ、溶液の温度を70℃に冷却し、6FDA21.33g(48mmol)を加え、70℃で10分、200℃で30分反応させ

た。これにより、請求項2に記載されたN9に相当する化合物を得た。この後、溶液の温度を70℃にして、末端封止成分(Rmに相当)として3-アミノプロピトリエトキシシラン1.155g(5mmol)、4-エチルアニリン1.404g(12mmol)、アニリン2.883g(31mmol)を加え、120℃で30分反応させ、放射状に枝分かれしたポリイミド溶液を合成した。

【0071】反応終了後、液の温度が30℃以下になったから、反応液をメタノール5lに入れ、ポリマーを沈殿させ、これをろ過により集めた。集めたポリマーは、2回メタノールで洗浄して、風乾させた。このポリマーを再びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)100gに溶解させ、メタノール30%含む水5lに入れ、ポリマーを沈殿させ、精製した。この沈殿したポリマーを集めて、水で2回洗浄して、100℃で24時間真空乾燥した(架橋モノマーの配合量:12.3mol%)。

【0072】真空乾燥した試料3gをNMP30gに溶解して、孔径1μmのテトラフルオロエチレン製フィルター(住友電工(株)製FP-100)でろ過し、測定用の溶液を調整した。

【0073】誘電率は2.28であり、比重は1.54であった。比較例1と比べると比重は約7%減少していた。耐熱性は510℃であり良好であった。接着性は初期、500時間後ともに問題なかった。

【0074】比較例1

窒素気流下、500mlの4つ口フラスコに、TFMB6.4g(20mmol)をメタクレゾール50g、イソキノリン0.2gと共に入れ、70℃に加熱した。全てが完全に溶解してから、6FDA8.88g(20mmol)を加え70℃で30分、その後150℃で1時間反応させ、次いで200℃で3時間反応を行い、直鎖状のポリイミド溶液を得た(架橋モノマーの配合量:0mol%)。反応終了後、実施例2と同様に上記ポリイミド溶液を用いて測定用溶液を調製した。

【0075】誘電率は2.81であり、比重は1.66であった。接着性は初期の時点から問題があり、基板より剥離が生じた。耐熱性は520℃であった。

【0076】実施例3

枝分かれ成分としてトリス(4-アミノフェニル)アミン(TMPA)0.290g(1mmol)をNMP10gに溶解させる。ここにBPDA0.883g(3mmol)を加え、室温で30分攪拌した。ここに、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル(DMOB)0.732g(3mmol)をNMP5gとともに加えた。BPDA0.883g(3mmol)を加えた後、TMPA0.870g(3mmol)を加えて、室温で30分攪拌した。

【0077】続いて、BPDA1.765g(6mmol)を加え、DMOB1.464g(6mmol)をN

MP10gとともに加えた後、30分攪拌した。その後、BPDA1.765g(6mmol)を加え、TMPA1.740g(6mmol)を加え、室温で30分攪拌した。

【0078】BPDA3.530g(12mmol)を加え、TMOB2.928g(12mmol)をNMP30gとともに加えた後、室温で1時間攪拌した。さらに、BPDA3.530g(12mmol)をNMP10gとともに加え、TMPA3.480g(12mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。

【0079】その後、BPDA7.061g(24mmol)を加え、TFMB7.680g(24mmol)をNMP30gとともに加え、室温で1時間攪拌した。ついでBPDA7.061g(24mmol)をNMP10gとともに加え、TMPA6.960g(24mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。

【0080】その後、BPDA14.12g(48mmol)、TFMB15.36g(48mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。その後、さらにTFMB15.36g(48mmol)、BPDA14.12g(48mmol)をNMP50gとともに加え、室温で2時間攪拌した。その後、無水マレイン酸0.980g(10mmol)、無水フタル酸5.624g(38mmol)を加え、40℃で2時間攪拌した。この溶液に、無水トリフルオロ酢酸39.06g(186mmol)をNMP100gとともに加え、室温で10時間攪拌し、イソイミド化した。

【0081】このポリマー溶液を水10lに投入して、放射状に枝分かれしたイソイミド構造を有したポリマー粉体を得た(架橋モノマーの配合量:10.9モル%)。

【0082】この粉体を80℃で20時間真空乾燥した。真空乾燥させたポリマーを3gジメチルイミダゾリジ30gに溶解させて、孔径が1μmのポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルター(住友電工(株)製、FP-100)でろ過した溶液を評価に用いた。

【0083】誘電率は2.34、比重は1.53、耐熱性は510℃であった。接着性はPCT接着試験100時間まで問題がなかった。

【0084】実施例4

3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル(TAB)0.214g(1mmol)、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル(HAB)0.864g(4mmol)とピリジン0.632g(8mmol)をDMAc10gに溶解させ、-10℃に冷却した。ここにテレフタル酸クロリド(TPC)0.812g(4mmol)をガンマブチロラクトン(GBL)10gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように徐々に滴下した。この溶液を-10℃で30分攪拌した後、TAB0.856g(4mmol)をDMAc20

g、ピリジン0.632g(8mmol)とともに加えた。この溶液にTPC0.812g(4mmol)をGBL10gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後30分攪拌した。HAB2.592g(12mmol)、ピリジン1.896g(24mmol)、DMAc40gを加えた。ここにTPC2.436g(12mmol)をGBL20gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように徐々に滴下した。この溶液を-10℃で30分攪拌した。

10 【0085】その後、TAB2.568g(12mmol)DMAc70g、ピリジン1.896g(24mmol)とともに加えた。この溶液にTPC2.436g(12mmol)をGBL30gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、30分攪拌した。HAB7.776g(36mmol)、ピリジン5.688g(72mmol)、DMAc100gを加えた。ここにTPC7.308g(36mmol)をGBL70gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように徐々に滴下した。この溶液を-10℃で30分攪拌した。この後、BAHF13.18g(36mmol)とピリジン5.688g(72mmol)をDMAc80gとともに加えた。ここにTPC7.308g(36mmol)をGBL70gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように徐々に滴下した。この溶液を-10℃で30分攪拌した。その後、溶液の温度を30℃まで上昇させ、無水マレイン酸0.980g(10mmol)、無水フタル酸2.960g(20mmol)、2-トリメトキシシリル無水フタル酸1.608g(6mmol)を加え、30℃で2時間攪拌した。攪拌終了後、ろ過で沈殿物を除き、ろ液をそのまま評価に用いた(架橋モノマーの配合量:6.9モル%)。

【0086】誘電率は2.41、比重は1.55、耐熱性は480℃であった。接着性は初期、500時間後ともに問題がなかった。

【0087】実施例5

TFMB0.960g(3mmol)、TEA0.303g(3mmol)をNMP15gに溶解させ、-10℃に冷却した。ここにトリメシン酸クロリド(TMC)0.2655g(1mmol)をGBL10gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように徐々に滴下した。

【0088】滴下終了後、溶液の温度を30℃にしてBPDA0.8826g(3mmol)を加えた。その後、TFMB0.960g(3mmol)を加えて、30℃で1時間攪拌した。

【0089】TFMB1.920g(6mmol)、TEA0.909g(9mmol)をNMP20gとともに加え、再度溶液を-10℃に冷却して、TMC0.7965g(3mmol)をGBL15gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように徐々に滴下した。

【0090】滴下終了後、溶液の温度を30℃にして、PMDA 1.309 g (6 mmol)を加え、さらに3, 3'-ジメトキシベンチジン (TLD) 1.464 g (6 mmol)を加えて、30℃で1時間攪拌した。TLD 2.928 g (12 mmol)、TEA 1.818 g (18 mmol)をNMP 20 gとともに加え、再度溶液を-10℃に冷却して、TMC 1.593 g (6 mmol)をGBL 25 gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように徐々に滴下した。

【0091】滴下終了後、溶液の温度を30℃にして、PMDA 2.617 g (12 mmol)を加え、さらにTLD 2.928 g (12 mmol)を加えて、30℃で1時間攪拌した。終了後、無水フタル酸 0.740 g (5 mmol)、無水ナジック酸 1.640 g (10 mmol)を加えて、50℃で1時間攪拌した(架橋モノマーの配合量: 13.2モル%)。

【0092】この誘電率は2.45、比重は1.58、耐熱性は520℃であった。接着性はPCT接着試験200時間後まで問題がなかった。

【0093】実施例6

トリ(4-アミノフェニル)メタン (TAM) 0.289 g (1 mmol)をNMP 15 gに溶解させた。無水ピロメリット酸 (PMDA) 0.6534 g (3 mmol)を加え、10分後、TFMB 0.960 g (3 mmol)を加えて30℃で1時間攪拌した。

【0094】続いて、TAM 0.867 g (3 mmol)をNMP 10 gとともに加え、BPDA 0.8826 g (3 mmol)を加えた。30℃で1時間攪拌した。

【0095】その後、TFMB 1.920 g (6 mmol)をNMP 10 gとともに加え、BPDA 1.765 g (6 mmol)を加えて、30℃で1時間攪拌した。続いて、TAM 1.734 g (6 mmol)をNMP 15 gとともに加え、BPDA 1.765 g (6 mmol)を加えて、30℃で1時間攪拌した。

【0096】その後、TFMB 3.840 g (12 mmol)をNMP 45 gとともに加え、BPDA 3.531 g (12 mmol)を加えて、30℃で1時間攪拌した。続いて、TAM 3.468 g (12 mmol)をNMP 50 gとともに加え、BPDA 3.531 g (12 mmol)を加えた。30℃で1時間攪拌した。

【0097】その後、TFMB 7.680 g (24 mmol)をNMP 50 gとともに加え、PMDA 5.235 g (24 mmol)を加えて、30℃で1時間攪拌した。続いて、TAM 6.936 g (24 mmol)をNMP 80 gとともに加え、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 7.728 g (24 mmol)を加えて、30℃で1時間攪拌した。その後、TFMB 15.36 g (48 mmol)をNMP 100 gとともに加え、BPDA 14.12 g (48 mmol)を加えて、30℃で1時間攪拌した。

0.1)を加えて、30℃で1時間攪拌した。

【0098】最後に3-アミノプロピルトリエトキシシラン 3.315 g (15 mmol)とアニリン 3.069 g (33 mmol)を加え、30℃で1時間攪拌した後、50℃で1時間攪拌した(架橋モノマーの配合量: 14.2モル%)。

【0099】この誘電率は2.45、比重は1.58、耐熱性は510℃であった。接着性は初期、500時間後ともに良好であった。

【0100】実施例7

合成例3で作成したトリ(4-アミノフェニル)アミン (TAPA) 0.290 g (1 mmol)をNMP 30 gに溶解させる。ここに、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル (HAB) 0.648 g (3 mmol)とグリシジルメチルエーテル (GME) 3.168 g (36 mmol)を加えて溶液を-10℃に冷却した。ここに、テレフタル酸クロリド (TPC) 0.609 g (3 mmol)をGBL 8 gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。

【0101】滴下終了後、-10℃で30分攪拌した。続いて、TAPA 0.870 g (3 mmol)とGME 3.168 g (36 mmol)をNMP 15 gとともに加えた。ここに、TPC 0.609 g (3 mmol)をGBL 8 gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後-10℃で1時間攪拌した。ついでHAB 1.296 g (6 mmol)、GME 6.336 g (72 mmol)をNMP 25 gとともに加えた。ここに、TPC 1.218 g (6 mmol)をGBL 15 gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後-10℃で30分攪拌した。

【0102】続いて、TAPA 1.740 g (6 mmol)とGME 6.336 g (72 mmol)をNMP 30 gとともに加えた。ここに、TPC 1.218 g (6 mmol)をGBL 15 gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後-10℃で1時間攪拌した。

【0103】さらにビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (BAHF) 4.392 g (12 mmol)とGME 12.67 g (144 mmol)をNMP 40 gとともに加えた。ここに、TPC 2.436 g (12 mmol)をGBL 30 gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後-10℃で30分攪拌した。

【0104】続いて、TAPA 3.480 g (12 mmol)とGME 12.67 g (144 mmol)をNMP 50 gとともに加えた。ここに、TPC 2.436 g (12 mmol)をGBL 30 gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後-10℃で30分攪拌した。ついでHAB 5.184 g (24 mmol)、GME 25.3 g (288 mmol)をN

MP70gとともに加えた。ここに、TPC4.872g(24mmol)をGBL50gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後-10℃で1時間攪拌した。

【0105】続いて、TAPA6.960g(24mmol)とGME25.3g(288mmol)をNMP100gとともに加えた。ここに、TPC4.872g(24mmol)をGBL50gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後-10℃で1時間攪拌した。ついでHAB10.37g(48mmol)、GME33.79g(384mmol)を加えた。ここに、TPC9.744g(48mmol)をGBL80gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後-10℃で30分攪拌した。

【0106】続いて、4-エチルアニリン2.808g(24mmol)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン2.210g(10mmol)、アニリン1.302g(14mmol)とGME33.79g(384mmol)をNMP40gとともに加えた。ここにイソフタル酸クロリド(IPC)9.744g(48mmol)をGBL50gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように徐々に滴下した。滴下終了後、-10℃で1時間、その後室温にまで徐々に温度を上昇させて2時間攪拌した(架橋モノマーの配合量:12.3モル%)。

【0107】このポリマー溶液を孔径1μmのポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルターでろ過したものを試料とした。

【0108】誘電率は2.33、比重は1.55、耐熱性は478℃であった。接着性は初期、500時間後ともに問題なかった。

【0109】実施例8

TFMB0.960g(3mmol)をNMP15g、ピリジン0.237g(3mmol)に溶解させ、-10℃に冷却した。この溶液にトリメシン酸クロリド(TMC)0.265g(1mmol)をGBL5gに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-10℃で30分攪拌した。

【0110】その後、溶液温度を30℃にまで徐々に上昇させ、TFMB0.960g(3mmol)を加え、さらにBPDA0.883g(3mmol)をNMP5gとともに加えて30℃で1時間攪拌した。その後、TFMB1.920g(6mmol)、ピリジン0.711g(9mmol)を加えて、溶液温度を-10℃に冷却した。この溶液に、TMC0.796g(3mmol)をGBL10gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、溶液の温度を30℃にまで徐々に上昇させ、TFMB1.920g(6mmol)、BPDA1.765g(6mmol)をNMP2

0gとともに加えて、30℃で1時間攪拌した。

【0111】続いて合成例1で合成した架橋剤4.788g(6mmol)、BPDA5.296g(18mmol)をNMP20gとともに加えて、30℃で15分攪拌し、さらにTFMB7.680g(12mmol)を加えた。無水フタル酸1.036g(7mmol)無水マレイン酸0.490g(5mmol)を加え、50℃で2時間攪拌した。その後、無水トリフルオロ酢酸9.66g(46mmol)をNMP30gと共に加えて、30℃で3時間攪拌し、その後一晩放置し、水5lに投入してイソイミド構造になったポリマー組成物の沈殿を得た。これを80℃で20時間真空乾燥した(架橋モノマーの配合量:12.3モル%)。

【0112】誘電率は2.44、比重は1.58、耐熱性は470℃であった。接着性はPCT接着試験100時間後まで問題なかった。

【0113】実施例9

HAB0.648g(3mmol)をDMAC20gに溶解させる。グリシジルメチルエーテル(GME)1.584g(18mmol)を加えて-10℃に冷却する。ここにTMC0.265g(1mmol)をGBL5gに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、そのまま30分攪拌を続けた。さらに、HAB0.648g(3mmol)、GME1.584g(18mmol)をDMAc10gとともに加えた。この溶液に、TPC0.609g(3mmol)をGBL5gに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、1時間攪拌した。

【0114】その後、HAB1.296g(6mmol)、GME4.752g(54mmol)をDMAc30gとともに加えた。この溶液にTMC0.796g(3mmol)をGBL8gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、1時間攪拌した。さらに、HAB1.296g(6mmol)、GME6.336g(72mmol)をDMAc30gとともに加えた。この溶液にTPC1.593g(6mmol)をGBL10gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。

【0115】ついでHAB2.592g(12mmol)、GME9.504g(108mmol)をDMAc40gとともに加えた。ここに、TMC1.593g(6mmol)をGBL15gに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、1時間攪拌した。その後、HAB5.184g(12mmol)、GME9.504g(108mmol)をDMAc60gとともに加えた。ここにTPC2.436g(12mmol)をGBL15gに溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後1時間攪拌した。

【0116】HAB5.184g(24mmol)、GME19.01g(216mmol)をDMAc60gとともに加えた。ここに、TMC3.186g(12mmol)

mol) をGBL 30 g に溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、1時間攪拌した。その後、HAB 5.184 g (24 mmol)、GME 12.67 g (144 mmol) をDMAc 80 g とともに加えた。ここにTPC 4.872 g (24 mmol) をGBL 35 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。

【0117】この溶液に安息香酸クロリド1.355 g (10 mmol) をGBL 10 g に溶解した溶液を滴下した。1時間攪拌した後、温度を30℃にまで上昇させ、無水マレイン酸0.980 g (10 mmol)、4-トリメトキシシリル-無水フタル酸1.072 g (4 mmol) を加え、30℃で2時間攪拌した(架橋モノマーの配合量: 14.0モル%)。

【0118】誘電率は2.31、比重は1.52、耐熱性は490℃であった。接着性は初期、500時間後ともに問題なかった。

【0119】実施例10

3, 3'-ジチオヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル(SAB) 0.744 g (3 mmol) をジメチルアセトアミド(DMAC) 30 g に溶解させる。ピリジン0.237 g (3 mmol) を加えて-10℃に冷却する。ここにTMC 0.265 g (1 mmol) をGBL 8 g に溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、そのまま30分攪拌を続けた。さらに、SAB 0.744 g (3 mmol)、ピリジン0.474 g (6 mmol) をDMAc 20 g とともに加えた。

【0120】この溶液に、TPC 0.609 g (3 mmol) をGBL 10 g に溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、30分攪拌した。ついでSAB 1.488 g (6 mmol)、ピリジン0.711 g (9 mmol) をDMAc 30 g とともに加えた。ここに、TMC 0.796 g (3 mmol) をGBL 10 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、30分攪拌を行った。

【0121】SAB 1.488 g (6 mmol)、ピリジン0.948 g (12 mmol) をDMAc 30 g とともに加えた。この溶液にTPC 1.218 g (6 mmol) をGBL 15 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、30分攪拌を続けた。ついでSAB 2.976 g (12 mmol)、ピリジン2.844 g (36 mmol) をDMAc 50 g とともに加えた。この溶液にTMC 1.593 g (6 mmol) をGBL 20 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、そのまま30分攪拌を続けた。

【0122】SAB 2.976 g (12 mmol)、ピリジン1.896 g (24 mmol) をDMAc 35 g とともに加えた。この溶液にTPC 2.436 g (12 mmol) をGBL 25 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、30分攪拌

を続けた。ついでSAB 5.952 g (24 mmol)、ピリジン0.711 g (36 mmol) をDMAc 70 g とともに加えた。ここに、TMC 3.186 g (12 mmol) をGBL 40 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、30分攪拌を行った。

【0123】SAB 5.952 g (24 mmol)、ピリジン3.792 g (48 mmol) をDMAc 70 g とともに加えた。この溶液にTPC 4.872 g (24 mmol) をGBL 55 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、30分攪拌を続けた。ついでSAB 11.90 g (48 mmol)、ピリジン5.688 g (72 mmol) をDMAc 120 g とともに加えた。この溶液にTMC 1.593 g (24 mmol) をGBL 20 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、そのまま30分攪拌を続けた。

【0124】SAB 11.90 g (48 mmol)、ピリジン7.584 g (96 mmol) をDMAc 120 g とともに加えた。この溶液にTPC 9.744 g (48 mmol) をGBL 100 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、1時間攪拌を続けた。ついでSAB 23.81 g (96 mmol)、ピリジン11.38 g (144 mmol) をDMAc 250 g とともに加えた。ここに、TMC 12.74 g (48 mmol) をGBL 150 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、30分攪拌を行った。

【0125】SAB 23.81 g (96 mmol)、ピリジン15.17 g (192 mmol) をDMAc 250 g とともに加えた。この溶液にTPC 19.49 g (96 mmol) をGBL 200 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、1時間攪拌を続けた。

【0126】この溶液に安息香酸クロリド8.430 g (60 mmol) をシクロヘキサノン20 g に溶解した溶液を滴下した。滴下終了後1時間攪拌を続けた。

【0127】溶液の温度を30℃にして、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物11.16 g (36 mmol) を加えた。10分後に3-アミノプロピルトリエトキシシラン2.210 g (10 mmol)、4-エチルアニリン1.170 g (10 mmol)、アニリン1.488 g (16 mmol) を加えて40℃で2時間攪拌した。攪拌終了後、沈殿物をろ過で除いた溶液を再度孔径1μmのポリテトラフルオロエチレン製(住友電工(株)製)のメンブレンフィルターでろ過したを評価に用いた(架橋モノマーの配合量: 11.8モル%)。

【0128】誘電率は2.29、比重は1.61、耐熱性は470℃であった。接着性は初期、500時間後と

もに問題がなかった。

【0129】実施例11

合成例1で合成した架橋モノマー(1) 0.399 g (1mmol)、イソキノリン0.1 gをメタクレゾール30 gに溶解させた。ここにBPDA0.883 g (3mmol)を加え、150℃で1時間反応させた。この溶液を50℃にまで冷却して、TFMB0.960 g (3mmol)、BPDA0.883 g (3mmol)とイソキノリン0.2 gをメタクレゾール10 gとともに加え、70℃で15分、その後150℃で1時間反応させた。これにより、請求項2に記載されたN1に相当する化合物を得た。

【0130】再び、溶液を50℃に冷却して、架橋モノマー(1) 1.198 g (3mmol)を加え、50℃で30分、150℃で30分反応させた。これにより、請求項2に記載されたN2に相当する化合物を得た。その後、溶液を50℃に冷却して、BPDA3.530 g (12mmol)とTFMB1.920 g (6mmol)とイソキノリン0.2 gをメタクレゾール50 gとともに加え、70℃で15分反応させ、150℃で1時間反応させた。これにより、請求項2に記載されたN3に相当する化合物を得た。

【0131】さらに、溶液を50℃に冷却して架橋モノマー(1) 2.395 g (6mmol)を加え、70℃で15分反応後、150℃で1時間反応させた。これにより、請求項2に記載されたN4に相当する化合物を得た。続いて溶液を50℃に冷却して6FDA10.667 g (24mmol)、TFMB3.84 g (12mmol)とイソキノリン0.2 gをメタクレゾール100 gとともに加え、70℃で15分、続いて、150℃で2時間反応させた。これにより、請求項2に記載されたN5に相当する化合物を得た。

【0132】さらに、溶液を50℃に冷却して架橋モノマー(1) 4.790 g (12mmol)を加え、50℃で15分反応させた。これにより、請求項2に記載されたN6に相当する化合物を得た。6FDA21.31 g (48mmol)とTFMB7.680 g (24mmol)とイソキノリン0.5 gをメタクレゾール150 gとともに加え、70℃で15分、続いて、200℃で2時間反応させた。これにより、請求項2に記載されたN7に相当する化合物を得た。この後、溶液を100℃に冷却して末端封止成分(Rm)として3-アミノプロピルトリエトキシシラン2.656 g (12mmol)、アニリン1.116 g (12mmol)を1時間反応させて、末端にケイ素原子を有した放射状枝分かれポリイミド溶液を得た(架橋モノマーの配合量: 12.5モル%)。

【0133】反応終了後、実施例2と同様に上記ポリイミド溶液を用いて測定用溶液を調製した。

【0134】誘電率は2.15であり、比重は1.48

であった。比較例1と比べると比重は約11%減少していた。耐熱性は480℃であった。接着性は初期、500時間後ともに問題なかった。

【0135】実施例12

枝分かれ成分としてTMC0.265 g (1mmol)をGBL5 gに溶解させた溶液をHAB0.648 g (3mmol)をDMAc30 g、ピリジン0.237 g (3mmol)に溶解させ、-15℃にした溶液に滴下した。この後、HAB0.674 g (3mmol)、ピリジン0.474 g (6mmol)、DMAc10 gを加えた。この溶液にTPC0.609 g (3mmol)をGBL8 gに溶解させた溶液を滴下した。さらにピリジン0.711 g (9mmol)、BAHF2.196 g (6mmol)、DMAc20 gを加えた。これにより、請求項2に記載されたN1に相当する化合物を得た。

【0136】この溶液にTMC0.796 g (3mmol)をGBL10 gに溶解させた溶液を滴下した。これにより、請求項2に記載されたN2に相当する化合物を得た。滴下終了後、DMAc30 g、ピリジン0.474 g (6mmol)、BAHF2.196 g (6mmol)を加えた。この後、TPC1.218 g (6mmol)をGBL15 gに溶解させた溶液を滴下した。さらにピリジン1.422 g (18mmol)、BAHF4.392 g (12mmol)をDMAc50 gとともに加えた。これにより、請求項2に記載されたN3に相当する化合物を得た。ここに、TMC1.593 g (6mmol)をGBL20 gに溶解させた溶液を滴下した。これにより、請求項2に記載されたN4に相当する化合物を得た。滴下終了後、DMAc50 g、ピリジン0.948 g (12mmol)、HAB2.592 g (12mmol)を加えた。この後、TPC2.436 g (12mmol)をGBL30 gに溶解させた溶液を滴下した。これにより、請求項2に記載されたN5に相当する化合物を得た。ここに、末端封止成分(Rm)として無水マレイン酸1.176 g (12mmol)を加えて、20℃で3時間攪拌した。これにより、放射状枝分かれポリヒドロキシアミドを得た。攪拌終了後、ろ過して沈殿を除いた溶液を水2 lに投入し、ポリマーの粉体を得た。このポリマーを水で洗浄してから、100℃の真空乾燥機で20時間乾燥させた。真空乾燥した試料3 gをNMP30 gに溶解して、孔径1 μmのテトラフルオロエチレン製フィルター(住友電工(株)製FPR-100)でろ過し、測定用の溶液を調整した(架橋モノマーの配合量11.8モル%)。

【0137】誘電率は2.35であり、比重は1.51であった。耐熱性は460℃であった。接着性はPCT接着試験50時間後まで問題なかった。

【0138】比較例2

TFMB29.76 g (93mmol)、メラミン5.

802 g (46 mmol) とイソキノリン 0.5 g を m-クレゾール 1000 g に溶解させた。6FDA 82.66 g (186 mmol) を m-クレゾール 64 g とともに加え、50℃で30分攪拌の後、150℃に溶液の温度を上昇させたところ、系がゲル化した(架橋モノマーの配合量: 14.1 mol%)。

【0139】実施例13

合成例2で合成した枝分かれモノマーをメラミンの代わりに使用した以外は、全て実施例2と同様な反応を行った。

【0140】誘電率は2.18であり、比重は1.52であった。比較例1と比べると比重は約8%減少していた。耐熱性は470℃であり良好であった。接着性は初期、500時間後ともに問題なかった。

【0141】実施例14

TFMB 0.960 g (3 mmol) を DMAc 30 g、TEA 0.303 g (3 mmol) に溶解させ、-10℃に冷却した。ここに、TMC 0.265 g (1 mmol) を GBL 5 g に溶解させた溶液を系の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下後、-10℃で30分攪拌した。続いて、TFMB 1.920 g (6 mmol) を DMAc 30 g と TEA 0.909 g (9 mmol) とともに加えた。この溶液に TMC 0.796 g (3 mmol) を GBL 10 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下後、-10℃で30分攪拌した。

【0142】TFMB 3.840 g (12 mmol) を DMAc 50 g と TEA 1.818 g (18 mmol) とともに加えた。ここに TMC 1.593 g (6 mmol) を GBL 20 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、-10℃で30分攪拌した。

【0143】TFMB 7.680 g (24 mmol) を DMAc 100 g と TEA 3.636 g (36 mmol) とともに加えた。ここに TMC 3.186 g (12 mmol) を GBL 35 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、-10℃で30分攪拌した。

【0144】TFMB 12.80 g (40 mmol) と 1、3-ビス(3-アミノプロピルテトラメチルジシロ

キサン 1.988 g (8 mmol) を DMAc 150 g と TEA 7.272 g (72 mmol) とともに加えた。ここに TMC 6.372 g (24 mmol) を GBL 60 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、-10℃で30分攪拌した。その後、溶液の温度を室温にまで上昇させ、1時間攪拌後、沈殿物をろ過で除いた(架橋モノマーの配合量: 33.1 mol%)。

【0145】この誘電率は2.45であった。耐熱性は550℃と良好であった。接着性は初期、500時間後ともに問題なかった。

【0146】比較例3

TFMB 0.960 g (3 mmol) を DMAc 50 g と TEA 0.303 g (3 mmol) に溶解させ、-10℃に冷却した。ここに TMC 0.265 g (1 mmol) を GBL 5 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、30分攪拌を続けた。

【0147】TPE 1.291 g (6 mmol) を DMAc 50 g と TEA 0.909 g (9 mmol) とともに加えた。ここに TMC 0.796 g (3 mmol) を GBL 10 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、30分間攪拌を続けた。

【0148】TPE 5.162 g (24 mmol) を DMAc 80 g と TEA 3.636 g (36 mmol) とともに加えた。ここに TMC 3.186 g (12 mmol) を GBL 40 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、30分間攪拌を続けた。

【0149】アニリン 8.928 g (96 mmol) を DMAc 200 g と TEA 14.54 g (144 mmol) とともに加えた。ここに TMC 12.74 g (48 mmol) を GBL 150 g に溶解させた溶液を内温が0℃を越えないように徐々に滴下した。滴下終了後、攪拌を続けていると系内がゲル化した(架橋モノマーの配合量: 48.7 mol%)

【0150】

【発明の効果】本発明によると、誘電率が低く、かつ接着性に優れた耐熱性樹脂膜を得ることができた。

【手続補正書】

【提出日】平成11年9月2日(1999.9.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

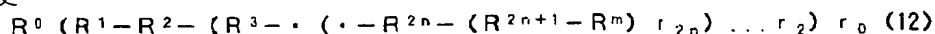
【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【化21】



(R^0 、 R^2 、 \cdots 、 R^{2n} は3価から6価の有機基、ケイ素

原子含有基、 R^1 、 R^3 、 \cdots 、 R^{2n+1} は2価の基、 n は1

から100までの整数、 r_0 は3から6までの整数、 r_2, \dots, r_{2n} は2から5までの整数を表す。 R^n は水素原子、炭素数1から30までの1価の有機基を示す。) 本発明のポリマーは、枝分かれした構造をとることで、ポリマー鎖がお互い近づかなくなるために、バルクポリマーの中でポリマー鎖の占める体積分率が低下する。このような体積分率の小さいポリマーは体積分率の大きなポリマーより誘電率が低下する傾向にある。これは、絶縁体の中で誘電率の最も小さいものは真空であり、次いで空気であるためである。この体積分率は枝分かれポリマーと同じ構造を有した線状ポリマーの比重の比率より見積もることができる。すなわち、単位体積あたりのポリマー重量である比重をそのポリマーの構造単位の分子量で除し、単位体積あたりの分子の数の比で見積もれる。すなわち、比重が10%低下したポリマーは、空隙率が10%増加したものを考えられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】本発明のポリマーの製造方法は、まず架橋成分 R^0 と枝成分 R^1 を反応させ、オリゴマーN1を得る。続いて架橋成分 R^2 を反応させ、N2を得る。N3

と枝成分 R^3 を反応させN4を得る。このような反応を $2n+1$ 回繰り返すことで得られる。また、反応の最後に1価の有機基を末端封止基として使用することもできる。一般式(21)において、 R^n がこの部分に相当する。 R^n が水素原子である場合、末端封止基はなく、炭素数1以上30以下の1価の有機基である場合、この有機基が末端封止基となる。このようなものとしては、アニリン、プロピルアミンなどの1価のアミン化合物、無水フタル酸、無水コハク酸などの1価の酸無水物などを挙げることができる。さらに、熱による反応性のあるものを有した、エチルアニリン、ビニルアニリンなどの反応性の多重結合を有した1価のアミン化合物、無水マレイン酸、無水ナジック酸などの反応性の多重結合を有した1価の酸無水物化合物などを挙げることができる。また、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシランなどのケイ素原子含有アミノ化合物、トリメトキシシリル無水フタル酸などのケイ素原子含有酸無水物化合物を用いると基板との接着改良効果もあり、さらに好ましい。これらの化合物は1種類のみで使用することもできるが、複数種を混合して使用しても良い。このように逐次的に架橋成分と枝成分を交互に反応させることで中心から放射状に広がったポリマーを得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AA14 AB16 CB23
CB25 CB26 CC20
4J002 CL061 CL071 CQ001 EC006
EE026 EH006 EJ006 EL066
EL086 EL106 EP016 EU026
EV206 GQ01